

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-367435

(P2002-367435A)

(43)公開日 平成14年12月20日(2002. 12. 20)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
H 0 1 B 5/14		H 0 1 B 5/14	A 4 F 1 0 0
B 3 2 B 7/02	1 0 4	B 3 2 B 7/02	1 0 4 4 K 0 2 9
9/00		9/00	A 5 B 0 8 7
G 0 6 F 3/033	3 6 0	G 0 6 F 3/033	3 6 0 H 5 G 3 0 7
// C 2 3 C 14/08		C 2 3 C 14/08	D
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)			

(21)出願番号 特願2001-169189(P2001-169189)

(22)出願日 平成13年6月5日(2001. 6. 5)

(71)出願人 000235783

尾池工業株式会社

京都府京都市下京区仏光寺通西洞院西入木

賊山町181番地

(72)発明者 吉田 裕司

京都府京都市伏見区竹田向代町125 株式

会社尾池開発研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 透明導電性積層体

(57)【要約】

【課題】 透明導電性やタッチパネルに使用されたときの筆記耐久性に優れた、耐久性、可撓性に優れた透明導電積層体性を提供せんとするものである。

【解決手段】 高分子フィルムからなる基材 (A) の少なくとも片面に、インジウム・スズの酸化物を主成分とする透明導電性薄膜 (B) を積層した透明導電性積層体であって、該積層体の耐塩酸性がR/R₀値で60分処理において5以上である透明導電性積層体であり、また透明導電性薄膜 (B) が、厚さ10nm~200nmである前記の透明導電性積層体でありさらに、透明導電性薄膜 (B) の他にさらに、アンカーコート層、ハードコート層、防汚層、反射防止層、透明なプラスチック薄膜層が積層されてなる前記の透明導電性積層体である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子フィルムからなる基材（A）の少なくとも片面に、インジウム・スズの酸化物を主成分とする透明導電性薄膜（B）を積層した透明導電性積層体であって、該透明導電性積層体の耐塩酸性測定法における25℃、60分処理においてR/R₀値で5以上であることを特徴とする耐久性に優れかつ可撓性に優れた透明導電性積層体。

【請求項2】 透明導電性薄膜（B）が、インジウム-錫系酸化物であり、厚さ10nm～200nmである請求項1記載の透明導電性積層体。

【請求項3】 透明導電性薄膜（B）の他にさらに、アンカーコート層、ハードコート層、防汚層、反射防止層、透明なプラスチック薄膜層が積層されてなる請求項1、または請求項2記載の透明導電性積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は透明導電性薄膜の耐久性、可撓性に優れた透明導電性積層体に関し、さらにタッチパネルにおいて使用される時に筆記耐久性に優れ、耐撓みに優れた各種ディスプレイ等特にタッチパネルにおいて使用される透明導電性積層体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、透明導電性フィルムを使用した透明タッチパネル等透明導電性フィルムを使用したディスプレイが多用されている。そのなかで透明タッチパネルは、指やペンによって所定位置を押圧することで、コンピュータなどに所定の情報等を入力するものであり、基材フィルム上にインジウム-錫系酸化物薄膜を形成した透明導電性フィルムが多用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】タッチパネルにおいては、指やペンによって所定位置を押圧する際、上基材の透明導電性フィルムの透明導電層と、スペーサーを介して対向する下基材の透明導電層とで、接触、非接触が繰り返し行われることにより、上基材の透明導電性フィルムの透明導電層において歪み等が発生し、透明導電層の破壊に到る障害が発生することになる。近年益々小型化する表示体やタッチパネルにおいては、耐久性と同時に繰り返しの歪みに耐えうる可撓性が要求されるようになってきた。また、アンカーコート層等のコーティング層と透明導電膜との密着性が不十分であることや、有機樹脂のコーティング層の膜硬度が弱い等の理由で、入力耐久性に劣り、特に表面粗さが特定以上のもでは耐擦傷性や入力耐久性、耐溶剤性に劣るなどの課題を有するものが殆どであった。従って本発明は、透明導電性は勿論、耐久性や可撓性に優れ、タッチパネル等に使用されたときに筆記耐久性等に優れた可撓性透明導電性積層体（フィルム）を提供せんとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、高分子フィルムからなる基材（A）の少なくとも片面に、インジウム・スズの酸化物を主成分とする透明導電性薄膜（B）を積層した透明導電性積層体であって、該透明導電性積層体の耐塩酸性測定法における25℃、60分処理においてR/R₀値で5以上であることを特徴とする耐久性に優れかつ可撓性に優れた透明導電性積層体であり、また透明導電性薄膜（B）が、インジウム-錫系酸化物であり、厚さ10nm～200nmである前記の透明導電性積層体であり、さらに透明導電性薄膜（B）の他にさらに、アンカーコート層、ハードコート層、防汚層、反射防止層、透明なプラスチック薄膜層が積層されてなる前記の透明導電性積層体である。

【0005】本発明は、耐久性、可撓性に優れ、タッチパネル等に使用したとき筆記耐久性が10万回をこえる透明導電性積層体を得んとして検討した結果、予想外のことに耐塩酸性において、5重量%塩酸（HCl）水溶液の25℃、60分処理における、抵抗値の変化率R/R₀値が5以上であるもの、すなわち5%塩酸、25℃、60分処理でのRが処理前の初期抵抗値R₀に比べて5倍以上に変化してしまうものが、耐久性、可撓性に優れ、タッチパネル使用したとき筆記耐久性が10万回をこえる透明導電性積層体となることを見出した。かかる（筆記耐久性が10万回を越える）5%塩酸、25℃、60分処理でのRが処理前の初期抵抗値R₀に比べて5倍以上に変化する透明導電性積層体を得るための検討をなし、例えば①高分子フィルムからなる基材（A）上に、インジウム・スズの酸化物を主成分とする透明導電性薄膜（B）を形成するに際しスパッタリング時にインジウム-錫の金属ターゲットを用い、雰囲気ガスにおける酸素分圧を15モル%以下好ましくは13モル%以下にする、②インジウム・スズの酸化物を主成分とする透明導電性薄膜（B）を形成するに際しスパッタリング時に、高分子フィルムからなる基材（A）の温度を50℃以上好ましくは60℃以上にする③高分子フィルムからなる基材（A）上に、インジウム・スズの酸化物を主成分とする透明導電性薄膜（B）を形成するに際し、スパッタリング薄膜形成速度を50nm/分以上好ましくは60nm/分以上にする④高分子フィルムからなる基材（A）上に、インジウム・スズの酸化物を主成分とする透明導電性薄膜（B）を形成するに際し、高分子フィルムからなる基材（A）を水分が0.1重量%以下好ましくは0.05重量%以下に乾燥して、スパッタリング薄膜形成する、等の方法によって、本発明の透明導電性積層体が見出された。これらの方法は単独で用いてもよく、また選択した複数の方法を併用してもよく、これらの方法以外の方法を併用してもよい。

【0006】

【発明の実施態様】本発明における、高分子フィルムか

らなる基材 (A) としては、透明であってかつ透明導電性薄膜 (B) を形成することのできるものであれば特に限定されるものではないが、好ましい例としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリ (メタ) アクリレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルム、ポリスルホンフィルム、トリアセチルセルロースフィルム等のセルロース系フィルム等が挙げられる、その中でも透明性、耐熱性、強度や伸度等の機械的性質などから、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、トリアセチルセルロースフィルムのフィルムが特に好ましいものであり、これらが多層押し出し、接着剤を使用してのまたは使用しないでの積層体等の形態をとってもよいものである。積層体は、透明導電性薄膜 (B) を形成する前後のいずれにおいて積層されたものであってもよい。また、これらのフィルムは、その形成に際しフィルムの加工性、耐候性、滑り性、難燃性、抗菌性や帯電性などの電氣的性質を改良するために、滑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、充填剤、帯電防止剤、難燃剤、抗菌剤、染料等の色材等を添加せしめてもよく、これらの添加剤を他樹脂等に含有せしめてフィルム表面に塗布せしめてもよいものである。

【0007】また、前記フィルムに透明導電性薄膜

(B) を形成するにあたり、予め低温プラズマ処理、コロナ処理、グロー放電処理、前洗浄等の表面清浄化処理等の前処理を施してもよく、透明導電性薄膜 (B) と基材フィルムとの密着性などを向上せしめるために、該基材フィルムの表面に、アンカーコート層を形成せしめてもよく、透明導電性薄膜 (B) を形成する基材フィルムの反対面にアンカーコート層を形成せしめてもよいものである。これらのフィルムの厚さとしては $3 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度であり好ましくは $12 \sim 300 \mu\text{m}$ である。本発明に用いるアンカーコート層は、その層構成の樹脂等が特に限定されるものではないが、好ましくは形成後の層としては、透明導電性フィルムとの密着性向上や透明性の向上に寄与し、かつ微粒子との親和性にもすぐれたものであるものが好ましい。

【0008】前記アンカーコート層を形成する樹脂等構成成分としては、主として熱硬化型樹脂、若しくは電離放射線硬化型樹脂があり、特に限定されないがメラミン系樹脂、アクリレート系アルコール変性多官能化合物、トリメチロールプロパンアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ペンタエリストールトリアクリレート、1, 6-ヘキサジオールアクリレート、チタネート系化合物、アルコキシシラン加水分解縮合系樹脂 (シロキサン結合含有樹脂) が挙げられる。なかでもアルコキシシラン加水分解縮合系成分 (シロキサン結合含有樹脂) が好ましく使用できる。これらのアンカーコート層は、単層でもよく、異種の層を積層した複層でもよい。アンカーコート層の総厚みは、特に限定されな

いが、透明性と耐久性とのバランスから、 $0.02 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲である。

【0009】電離放射線硬化型樹脂は、少なくとも電子線あるいは紫外線照射により硬化される樹脂を含有する塗料から形成される。具体的には、光重合性プレポリマー、光重合性モノマー、光重合開始剤を含有し、さらに必要に応じて増感剤、非反応性樹脂、レベリング剤等の添加剤、溶剤を含有するものである。前記アンカーコート層には、本発明の透明導電性積層体の「くっつき」防止のためや、ニュートンリング防止効果のため等にシリカやジルコニア等の平均粒子径 $1 \sim 30 \text{ nm}$ の微粒子や平均粒子径 $20 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ 径の粒子を添加含有せしめてもよい。前記の微粒子や粒子は、後記のハードコート層等に添加含有せしめてもよい。本発明における透明導電性薄膜 (B) としては、インジウム・スズの酸化物を主成分とするものであり、CVD、EB蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング、等によって形成されるものであり、インジウム・スズの酸化物を主成分とするものとしては、所謂ITO (インジウム-錫系酸化物) があり、このものに、 ZnO_2 、 CdO 、 SnO_2 等が適宜微量に、例えば金属として5モル%以下選択し、含有せしめたものでもよい。

【0010】なかでも、インジウム-錫系酸化物 (ITO) が好ましく、インジウム-錫系酸化物 (ITO) における錫の含有量が $3 \sim 15 \text{ mol\%}$ であるものが特に好ましく、成膜時のターゲットとしては、インジウム-錫の金属ターゲットやインジウム-錫の酸化物ターゲットを使用してもよいが、好ましくはインジウム-錫の金属ターゲットである。このインジウム-錫系酸化物 (ITO) においては、結晶性のものでもよく勿論非結晶性-結晶性の中間性 (混合タイプ) のものでもよいが、本発明においては結晶性のものが好ましく、成膜後に熱処理して結晶化させて得られるものもよい。結晶性は、XRD (X線回析法による、222面の測定) 等によって確認できる。本発明における透明導電性薄膜 (B) の薄膜厚さは透明性、耐久性など本発明の主旨を損なわないかぎりにおいては、限定されないが、 $5 \sim 300 \text{ nm}$ 程度が好ましく、より好ましくは $10 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$ である。

【0011】本発明においては、高分子フィルムからなる基材 (A) の透明導電性薄膜 (B) を形成する側の反対側に SiO_x 層を設けてもよくまたは、高分子フィルムからなる基材 (A) にアンカーコート層、 SiO_x 層、透明導電性薄膜 (B) を順に設けてもよく、 SiO_x 層は本発明の透明導電性積層体の透明性、筆記耐久性などの向上に寄与するものである。 SiO_x 層の x としては $1.5 \sim 2.0$ が好ましく、その厚さは $2 \sim 50 \text{ nm}$ が好ましく更に好ましくは $5 \sim 15 \text{ nm}$ である。 2 nm に満たないときは前記の SiO_x 層の形成効果が僅かであり、 50 nm を超えるときは透明導電層 (B) の透

明性の向上等のための後熱処理などの効果を得難いなどの問題が生じ、経済的にも得策でない。

【0012】この SiO_x 層の形成法は特に限定されず電子ビーム蒸着法、加熱蒸着法、スパッタリング法、等公知の方法が適宜選択採用される。この SiO_x 層の形成によって、得られる透明導電性フィルムの透明性が向上しかつ、ペン入力等に耐えられる、さらに該 SiO_x 層の水蒸気バリアー性によると考えられる透明導電性薄膜(B)の劣化を抑制する等、耐久性も向上する。本発明の透明導電性積層体は、高分子フィルムからなる基材

(A)に、アンカーコート層、 SiO_x 層、透明導電性薄膜(B)を設けたことで得られる場合もあるが、高分子フィルムからなる基材(A)の透明導電性薄膜(B)を設ける側の他の一面にハードコート層を設けてもよく、さらに該ハードコート層上にシリコンフッ素系の防汚層を設けてもよいし、また高分子フィルムからなる基材(A)とアンカーコート層との間にハードコート層を設けてもよく、さらに、高分子フィルムからなる基材(A)、透明導電性薄膜(B)以外に、アンカーコート層、ハードコート層、防汚層、反射防止層、透明なプラスチック薄膜層や、さらに他の金属透明導電性薄膜例えば金属パラジウムや、金、銀、銅、白金、ロジウム等の金属薄膜を設けてもよいものである。

【0013】本発明でいうハードコート層とは鉛筆硬度がH以上のものであり、ハードコート層形成としては、特に限定されないが、熱硬化型樹脂、若しくは電離放射線硬化型樹脂が挙げられ、メラミン系樹脂、アクリレート系アルコール変性多官能化合物、トリメチロールプロパンアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ペンタエリストールトリアクリレート、1,6-ヘキサジオールアクリレート、チタネート系化合物、アルコキシシラン加水分解縮合系樹脂(シロキサン結合含有樹脂)が例示できる。例えば電離放射線塗料を用いたハードコート層の形成方法としては、通常の塗工方法、例えば、リバースロール、バー、ブレード、スピン、グラビア、スプレー等のコーティングで行うことができる。本発明でいう防汚層とは、フッ素含有化合物等公知の撥水、撥油性の機能を有するものを厚さ0.1~100nm程度で、好ましくは透明導電性積層体の透明導電性薄膜形成面の反対側のハードコート層の最表層に

形成する場合が挙げられる。

【0014】本発明における反射防止層とは、高屈折率層および低屈折率層を使用して本発明の透明導電性積層体に必要に応じて適用されるものであり、高屈折率層としては、屈折率が1.65以上の例えば ZnO 、 TiO_2 、 CeO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 、ITO等を蒸着、スパッタリング等で形成してもよく、前記金属酸化物等の微粒子(粒子径1~50nm)を透明バインダー樹脂に分散せしめ塗布形成してもよく、その厚さは20nm~2μmである。低屈折率層としては、MgF₂、Si

O₂等の低屈折率の蒸着、スパッタリング等で形成したものでもよく、 SiO_2 等のゾルを塗布して形成してもよいもので、その厚さは50nm~2μmである。本発明における透明なプラスチック薄膜層とは、本発明における透明導電性積層体に必要に応じて形成することのできる接着剤層、粘着剤層、離形フィルム等が挙げられる。

【0015】本発明の、高分子フィルムからなる基材(A)の少なくとも片面に透明導電性薄膜(B)を積層した透明導電性積層体において、該積層体が少なくとも耐塩酸性がR/R₀。値で60分処理において5以上であることが必須であり、耐塩酸性の測定は、「5重量%のHCl水溶液の温度25℃で、透明導電性積層体の5×10cmの大きさに切り取ったサンプルを、浸漬し、一定時間毎に取り出して表面(シート)抵抗値を4端子計(三菱化学製)の装置で測定した。5重量%のHCl水溶液に浸漬処理する前の抵抗値をR₀。とし、5重量%のHCl水溶液に60分浸漬処理した後の抵抗値をRとしたときのR/R₀。値を評価する」ものである。このR/R₀。値が5以上であることが、耐久性、可撓性に優れた透明導電性積層体となり、該透明導電性積層体をタッチパネル使用した時、筆記耐久性が10万回を越えるものとなる作用の詳細は不明であるが、塩酸処理によってR/R₀。値がより大きく変化することは、結晶や粒子の界面の多さによるものと考えられ、その界面の多さは結晶や粒子の小ささに大きく依存しているものと考えられる。

【0016】透明導電性積層体を使用してタッチパネルを製造した際に要求される筆記耐久性の測定は、「透明導電性積層体の10×10cmの大きさに切り取ったサンプルを、ガラス板上にインジウム-錫系酸化物(ITO)を形成した基板のITO面に、両端部のみ80μm厚さの粘着テープを介して透明導電性積層体の透明導電性薄膜部をもって貼り合わせ、下からガラス板、ITO層、透明導電性薄膜部、高分子フィルムからなる基材となる構成となし、擬似タッチパネル状物とし、該高分子フィルムからなる基材面を、先端部が0.8mmφであるポリアセタール製のペンを使用して、ペン圧2.5N、ペンスピード150mm/秒で直線40mmを往復摺動させて、一定往復数後の直線40mm部を挟む5mmの位置における、4端子計(三菱化学製)の装置による抵抗値を測定し、該筆記耐久性測定前(往復摺動前)の抵抗値をr₀。、一定往復数後の直線40mm部を挟む5mmの4端子計(三菱化学製)の装置による抵抗値をrとし、r/r₀。が1.1より大となる往復の数を測定する」ものであり、その往復の数を筆記耐久性の判定に用いた。以下に実施例を挙げて説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例】*実施例1、2、3

厚さ175μmの透明ポリエチレンテレフタレートフイ

ルムを透明導電性薄膜(B)形成用の高分子フィルムからなる基材(A)として採用した。この基材(A)フィルムの一面に、6官能アクリレートモノマー50部、2官能ウレタンアクリレート31部、光開始剤3部、トルエン100部からなる塗料をハードコート樹脂バインダ一部分の硬化後の厚みが3 μ mになるようにメイヤーバーにて塗布し、溶剤乾燥後、高圧水銀灯にて紫外線を300mJ/cm²照射し硬化させてハードコート層を形成した(該ハードコート層の鉛筆硬度は2Hであった)。ポリエチレンテレフタレートフィルムの該ハードコート層を設けた面の反対面上に、アルコキシシランの加水分解物(シロキサン結合含有樹脂成分)、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、平均粒径12nmのオルガノシリカゾルメチルイソブチルケトン分散液の混合液(固形分比、シロキサン結合含有樹脂成分:オルガノシリカゾル成分=5.2:4.8重量比)を、キスコートで塗布し乾燥厚さ0.02 μ mのアンカー層を形成した。該アンカー層のRaは7.57nm(Rzは56.3nm、測定レンジ500 μ m)であった。このアンカーコート層上に、SiO₂の10nmスパッタリングによる薄膜を形成し、このSiO₂薄膜上に、該基板を50℃に保ち、透明導電性薄膜としてITO膜を、インジウム:錫=95:5(金属、モル比)のターゲットを使用し、真空室内を10-3Paとし、ArとO₂の混合ガスを導入しながら2 \times 10-1PaとしてDCスパッタリングで厚さ20nmに形成した。このその後150℃で24時間熱処理し、透明導電性積層体を得た。この透明導電性薄膜形成速度を実施例1として50nm/分、実施例2として60nm/分、実施例3として70nm/分、とした以外は、各実施例は同条件で各透明導電性積層体を作成した。得られた透明導電性積層体の全光線透過率は、実施例1が88.3%、実施例2が88.0%、実施例3が88.2%であった。これらの透明導電性積層体の耐塩酸性におけるR/R₀値は、実施例1が10、実施例2が11、実施例3が11であった。また得られた各透明導電性積層体を使用してタッチパネルを製造した筆記耐久性は、実施例1が10万回、実施例2、実施例3共に10万回以上であった。

【0017】*実施例4、5、6

実施例4として基板温度を基55℃、実施例5として基板温度を基65℃、実施例6として基板温度を基75℃として、アンカー層のRaが7.12nm(Rzは66.3nm、測定レンジ500 μ m)であること以外は実施例1と同様にして透明導電性積層体を得た。この透明導電性積層体の全光線透過率は実施例4が88.6%、実施例5が88.2%、実施例6が88.5%であった。これらの透明導電性積層体の耐塩酸性におけるR/R₀値は、実施例4が11、実施例5が11、実施例6が12であった。また得られた各透明導電性積層体を使用してタッチパネルを製造した筆記耐久性は、実施例4、実施例5、実施例6共に10万回以上であった。

【0018】*比較例1

実施例1における基板温度を40℃、透明導電性薄膜形成速度を30nm/分とした以外は、実施例1と同様にして比較例1の透明導電性積層体を得た。この透明導電性積層体の全光線透過率は87.6%であった。この透明導電性積層体の耐塩酸性におけるR/R₀値は、3.0であった。また得られた透明導電性積層体を使用してタッチパネルを製造した筆記耐久性は、3万回であった。

【0019】*比較例2

実施例1における基板温度を30℃、透明導電性薄膜形成速度を30nm/分とした以外は実施例1と同様にして比較例2の透明導電性積層体を得た。この透明導電性積層体の全光線透過率は87.0%であった。この透明導電性積層体の耐塩酸性におけるR/R₀値は、2.0であった。また得られた透明導電性積層体を使用してタッチパネルを製造した筆記耐久性は、1.5万回であった。

【0020】

【発明の効果】本発明の高分子フィルムからなる基材(A)の少なくとも片面に、インジウム・スズ・酸化物を主成分とする透明導電性薄膜(B)を積層した透明導電性積層体であって、該積層体の耐塩酸性がR/R₀値で60分処理において5以上であるものは、筆記耐久性に代表される耐久性にすぐれ、可撓性に於いてもすぐれたものであり、タッチパネル等に有効に使用できることが判った。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AA17B AA20B AA33B AK01A
AK25C AK42A AK52D BA02
BA04 BA07 BA10B BA10C
CC00C EH46 EH46D EH66B
EJ05 EJ54 EJ86D GB41
JB02 JG01B JK12C JK17
JN01A JN01B YY00
4K029 AA11 AA25 BA45 BA50 BB02
BC09 BD00 BD03 CA06 DC04
5B087 AA04 AA09 CC13 CC14 CC15
CC16 CC36
5G307 FA02 FB01 FC02 FC10